

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



553 159

(43) 国際公開日
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/092238 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 8/04, G03F 7/11
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005330
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 14 日 (14.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-114044 2003 年 4 月 18 日 (18.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 剛 (NAKA-MURA, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI, Sumio et al.); 〒104-8453 東京都 中央区 八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN FOR UNDER-LAYER MATERIAL, UNDER-LAYER MATERIAL, LAMINATE AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: 下地材用樹脂、下地材、積層体、及び多層レジストパターン形成方法

(57) Abstract: A resin for an under-layer material for use in forming an under-layer film between a substrate and a photoresist layer, which is a novolak resin containing an oligomer having a mass average molecular weight of 500 or less in an amount of 1 mass % or less as measured by the gel-permeation chromatographic method; a under-layer material comprising the resin; a laminate comprising the under-layer material; and a method for forming a resist pattern using the under-layer material.

(57) 要約: 基板とホトレジスト層との間に下層膜を形成するための下地材用樹脂であって、質量平均分子量500以下の低核体の含有量がゲルパーミエーションクロマトグラフィー法において1質量%以下であるノボラック樹脂である下地材用樹脂、前記樹脂を含む下地材、前記下地材を含む積層体、及び前記下地材を用いたレジストパターン形成方法。

WO 2004/092238 A1

明 細 書

下地材用樹脂、下地材、積層体、及び多層レジストパターン形成方法

技術分野

本発明は、下地材用樹脂、下地材、積層体、及び多層レジストパターン形成方法に関する。本願は、2003年4月18日に出願された特願2003年114044号に基づく優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

近年、半導体デバイス分野においては、デバイスの高集積化や微細化が進んでいる。また、このなかで、露光光の短波長化が進んでいる。具体的には、従来は、*g*線、*i*線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、*KrF*エキシマレーザー（248nm）が導入され、さらに、*ArF*エキシマレーザー（193nm）が導入され始めている。また、それより短波長の F_2 エキシマレーザー（157nm）や、EUV（極紫外線）、電子線、X線などについても検討が行われている。

このような短波長の露光光を用いた場合、露光時に基板から反射する反射光が大きくなる。このため、反射光によるレジストパターンの局所的な歪みや寸法精度の劣化などの問題が生じていた。このような問題を抑制する方法の1つとして、基板とレジスト層との間に反射防止膜を介在させるBARC (Bottom Anti-Reflective Coating)法が行われている（例えば、特開平10-228113号公報参照）。

反射防止膜としては、一般に、被膜形成用樹脂、反射光を吸光するための吸光性物質、それらを熱架橋するための架橋剤等を含有する組成物が用いられている。現在、例えば*KrF*や*ArF*等のエキシマレーザー光を照射光として用いる場合の被膜形成用樹脂としては、主にアクリル系樹脂が用いられている。

また、露光装置の面からは、解像度のさらなる向上のためにレンズの開口数（NA）を大きくすることも考えられている。しかしながら、NAが大きくなると、

焦点深度幅が小さくなってしまう。よって、例えば基板表面に微細な歪みや凹凸があるなどしてホトレジスト層に歪みや膜厚の差がある場合には、微細なパターンを正確に形成することが困難になる。そのため、ある程度の焦点深度幅が必要になり、NAを大きくするには限度があった。

これに対し、基板とレジスト層との間に平坦化膜を設け、レジスト塗布面を平坦化することにより、平坦で均一な厚さのレジスト層を形成することが行われている(例えば、特開平6-35201号公報参照)。このような平坦化技術により、NAを大きくして、さらに微細なパターンを形成可能となる。

一方、高アスペクト比のパターンを形成する手段として、基板上に、被膜形成用樹脂を含有する下地材を塗布し、これを加熱して成膜することにより有機膜を設け、その上にシリカ系の無機膜からなる中間膜を設けたのち、さらにその上にホトレジスト膜を設ける3層レジスト法が知られている。この方法では、ホトレジスト膜に通常のホトリソグラフィー技術によりレジストパターンを形成し、そのレジストパターンをマスクとして中間膜をエッチングすることでパターンを転写し、次いでパターン化された中間膜をマスクとして有機膜をエッチングし、基板上にパターン形成を行う(例えば、特開2001-51422号公報参照)。

また、3層レジスト法よりも工程数が少ない点で優れた2層レジスト法も提案されている(例えば、特開昭61-239243号公報、特開昭62-25744号公報参照)。2層レジスト法では、基板上に、3層レジスト法と同様にして有機膜を設けた後、その上層にホトレジスト膜を設け、通常のホトリソグラフィー技術によりレジストパターンを形成する。そして、そのレジストパターンをマスクとして酸素プラズマによるエッチングを行い、有機膜にレジストパターンを転写する。そして、そのレジストパターンをマスクとしてフッ化炭素系ガス等によるエッチングを行い、基板上にパターンを形成する。

上述のような反射防止膜や平坦化膜、有機膜のように、基板上、基板とレジスト層との間に設けられる膜(以下、下層膜という)には、基板のエッチングに用いられるフッ化炭素系ガス等によるエッチングに対する耐性が必要とされている。

近年、デバイスの高集積化や微細化がますます進むなかで、段差や配線パターンも微細化している。そのため、下層膜には、これらの微細な基板表面上の凹凸

を隙間なく充填できる埋め込み特性が求められている。しかしながら、従来用いられている下層膜は、埋め込み特性が十分ではなかった。

発明の開示

本発明は、高い埋め込み特性を有する下層膜を形成するための下地材、前記下地材用樹脂、及びレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

本発明者らは、鋭意検討を行った結果、分子量500以下の低核体の含有量が1質量%以下のノボラック樹脂を用いることにより、埋め込み特性が良好になることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、前記課題を解決する本発明の第1の態様は、基板とホトレジスト層との間に下層膜を形成するための下地材用樹脂であって、下地材用樹脂が、分子量500以下の低核体の含有量がゲルパーミエーションクロマトグラフィー法による測定において1質量%以下であるノボラック樹脂である。

前記課題を解決する本発明の第2の態様は、基板とホトレジスト層との間に下層膜を形成するための下地材であって、少なくとも、分子量500以下の低核体の含有量がゲルパーミエーションクロマトグラフィー法による測定において1質量%以下であるノボラック樹脂を含有する、下地材である。

前記課題を解決する本発明の第3の態様は、基板上に、少なくとも、分子量500以下の低核体の含有量がゲルパーミエーションクロマトグラフィー法による測定において1質量%以下であるノボラック樹脂を含有する下地材を塗布して加熱することにより下層膜を形成する工程と、前記下層膜上に、少なくとも1層のホトレジスト層を形成する工程と、前記ホトレジスト層を選択的に露光する工程と、露光したものをアルカリ現像して前記ホトレジスト層にレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンをマスクとして前記下層膜を酸素プラズマによりエッチングし、前記下層膜にレジストパターンを転写する工程を含む、多層レジストパターン形成方法である。

前記課題を解決する本発明の第4の態様は、基板と、ホトレジスト層、及びそれらの間に位置する下層膜を少なくとも含む積層体であって、下層膜が、分子量500以下の低核体の含有量がゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によ

る測定において1質量%以下であるノボラック樹脂である下地材用樹脂を含む積層体。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な例について説明する。ただし、本発明は以下の各例に限定されるものではなく、例えばこれら例の構成要素同士を適宜組み合わせてもよい。

本発明は、半導体素子や液晶表示素子等の製造プロセス等において、基板とホトレジスト層との間に下層膜を形成するために用いられる下地材、前記下地材用樹脂、及び多層レジストパターン形成方法に関する。

以下、本発明の実施形態を説明する。

《下地材用樹脂》

本発明の下地材用樹脂は、分子量500以下、好ましくは200以下の低核体の含有量が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法において1質量%以下、好ましくは0.8質量%以下のノボラック樹脂である。低核体の含有量は、少ないほど好ましく、望ましくは0質量%である。

「分子量500以下の低核体」とは、ポリスチレンを標準としてGPC法により分析した際に分子量500以下の低分子フラクションとして検出されるものである。「分子量500以下の低核体」には、重合しなかったモノマーや、重合度の低いもの、例えば、分子量によっても異なるが、フェノール類2～5分子がアルデヒド類と縮合したものなどが含まれる。

分子量500以下の低核体の含有量（質量%）は、前記GPC法による分析結果をもとに導き出される。例えば、横軸にフラクション番号、縦軸に濃度をとってグラフとし、全曲線下面積に対する、分子量500以下の低分子フラクションの曲線下面積の割合（%）を求めることにより測定される。

分子量500以下の低核体の含有量が1質量%以下であることにより、微細な凹凸を有する基板に対する埋め込み特性が良好になる。低核体の含有量が低減されていることにより埋め込み特性が良好になる理由は明らかではないが、分散度が小さくなるためと推測される。

上記ノボラック樹脂の質量平均分子量(Mw) (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算) は、特に限定されないが、通常 3000~100000 程度のものが用いられる。好ましくは、5000~50000、より好ましくは 8000~30000 である。

ノボラック樹脂の Mw を 5000 以下とすることにより、微細な凹凸を有する基板に対する良好な埋め込み特性が優れ、また、Mw を 5000 以上とすることにより、フッ化炭素系ガス等に対するエッチング耐性が優れるので好ましい。

本発明の下地材用樹脂は、好ましくは 200℃ 以上、より好ましくは 200~300℃ 程度に加熱することにより硬化し、アルカリ不溶性の下層膜とされる。この下層膜を成膜する際の加熱時に、従来の下地材用樹脂を用いる場合は下地材から昇華物が発生し、周辺装置等に付着して歩留りを悪化させることがあったが、本発明の下地材用樹脂を用いると、昇華物も少なくなる。

さらに、低核体の含有量が低減されていることにより、前記樹脂を含む下層膜の有機溶剤に対する耐性も向上する。したがって、下層膜上にレジスト組成物を塗布した際に、レジスト組成物に含まれる有機溶剤によるインターミキシングが生じにくい。

また、本発明の下地材用樹脂は、ノボラック樹脂であるので、例えば KrF や ArF 等のエキシマレーザの吸収が大きい。そのため、本発明の下地材用樹脂を含む下層膜は反射防止効果も有する。

本発明の下地材用樹脂の製造は、例えば、Mw 2000~40000 のノボラック樹脂を製造し、このノボラック樹脂から、分子量 500 以下の低核体を除去し、Mw を 5000~50000 の範囲内に調整することにより行ってもよい。

ノボラック樹脂の製造は、一般的にノボラック樹脂の製造に用いられている方法により行うことができる。例えば、フェノール性水酸基を持つ芳香族化合物 (以下、単に「フェノール類」という。) とアルデヒド類とを酸触媒下で付加縮合させることにより得ることができる。

フェノール類としては、例えばフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-ブチルフェノール、m-ブチルフェノール、p-ブチルフェノール、

ル、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール、p-フェニルフェノール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、フロログリシノール、ヒドロキシジフェニル、ビスフェノールA、没食子酸、没食子酸エステル、 α -ナフトール、 β -ナフトール等が挙げられる。

特に、m-クレゾールを含むフェノール類を用いて得られるノボラック樹脂は、埋め込み特性が良好であり好ましい。

フェノール類中のm-クレゾールの割合は、好ましくは20～100モル%、より好ましくは40～90モル%である。

また、フェノール類が、m-クレゾールに加えて、さらにp-クレゾールを含むと、下層膜の成膜性が向上するので好ましい。下層膜の成膜性が向上すると、下層膜の上にレジスト組成物を塗布してホトレジスト層を設ける際のインターミキシングの発生が防止される。

フェノール類が、p-クレゾールを含む場合、その割合は、好ましくは10～50モル%、より好ましくは15～30モル%である。

一方、アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、アセトアルデヒド等が挙げられる。工業的生産性等を考慮すると、ホルムアルデヒドが最も好ましい。

付加縮合反応時の触媒は、特に限定されるものではない。しかし、例えば酸触媒では、塩酸、硝酸、硫酸、蟻酸、蔞酸、酢酸等が使用されうる。

また、本発明の下地材用樹脂は、レジスト用として一般的に市販されているノボラック樹脂から、分子量500以下の低核体を除去することによっても製造することができる。

ノボラック樹脂のMwの調整及び分子量500以下の低核体の除去は、例えば以下のような分別沈殿処理によって行うことができる。まず、上述したようにして得られた縮合生成物のノボラック樹脂(Mw2000～40000)を、極性溶媒に溶解し、この溶液に対し、水、ヘプタン、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサン等の貧溶媒を加え混合する。このとき、分子量500以下の低核体は貧溶

媒に溶解したままであるので、析出物をろ取することにより、分子量500以下の低核体の含有量が低減された本発明の下地材用樹脂を得ることができる。

前記極性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル、テトラヒドロフラン等の環状エーテルなどを挙げることができる。なお上記極性溶媒及び貧溶媒は、必要に応じて一種あるいは2種類以上を組み合わせ、使用することも可能である。

析出物（本発明の下地材用樹脂）のMw及び分子量500以下の低核体の含有量は、上述のように、GPC法により確認することができる。

上述のようなノボラック樹脂は、優れた埋め込み特性を有するものであり、基板とホトレジスト層との間に、上述した反射防止膜や平坦化膜、有機膜等の下層膜を形成するための下地材用として好適である。

《下地材》

本発明の下地材は、基板とホトレジスト層との間に下層膜を形成するための下地材である。そして下地材に、被膜形成用樹脂（以下、(A)成分という）として、少なくとも、本発明の下地材用樹脂（以下、樹脂(A1)という）を含有することを特徴とする。

(A)成分

樹脂(A1)

(A)成分中、樹脂(A1)の割合は、好ましくは20～100質量%、より好ましくは70～100質量%、最も好ましくは100質量%である。

本発明の下地材は、(A)成分として、樹脂(A1)の他、半導体素子や液晶表示素子の製造において被膜形成用樹脂として一般的に用いられているものを含んでいてもよい。

被膜形成用樹脂としては、アルカリ現像液に対する耐性を有し、酸素プラズマによるエッチングが可能であると同時に、シリコン基板等のエッチングに用いられているフッ化炭素系ガス等に対する耐性を有するものであれば特に制限はない。例えば、樹脂(A1)以外のノボラック樹脂（以下、樹脂(A2)という）、アクリル樹脂（以下、樹脂(A3)という）等を例示することができる。

・樹脂（A2）

樹脂（A2）としては、レジスト組成物用に一般的に用いられているものが使用可能である。

樹脂（A2）は、Mwが3000～30000、好ましくは6000～20000の範囲内のものが好ましい。Mwが3000未満であると、アルカリ現像液に対する耐性が低下する傾向があり、また、Mwが30000を超えると、埋め込み特性が悪化する傾向があり、好ましくない。

・樹脂（A3）

樹脂（A3）としては、下地材用の樹脂として一般的に用いられているものが使用可能である。例えば、エーテル結合を有する重合性化合物から誘導された構成単位と、カルボキシル基を有する重合性化合物から誘導された構成単位を含有するアクリル樹脂を挙げることができる。

エーテル結合を有する重合性化合物としては、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等のエーテル結合及びエステル結合を有する（メタ）アクリル酸誘導体等を例示することができる。なお上記（メタ）アクリレートとは、メタクリレート及びアクリレートの総称である。これらの化合物は単独もしくは2種以上組み合わせて使用できる。

カルボキシル基を有する重合性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸；2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸などのカルボキシル基及びエステル結合を有する化合物等を例示することができる。好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸である。これらの化合物は単独もしくは2種以上組み合わせて使用できる。

特に、側鎖に脂環式部位又は芳香族環を有するアクリル樹脂は、アルカリ現像液に対する耐性が良好であることから好ましく用いられる。

(B) 成分

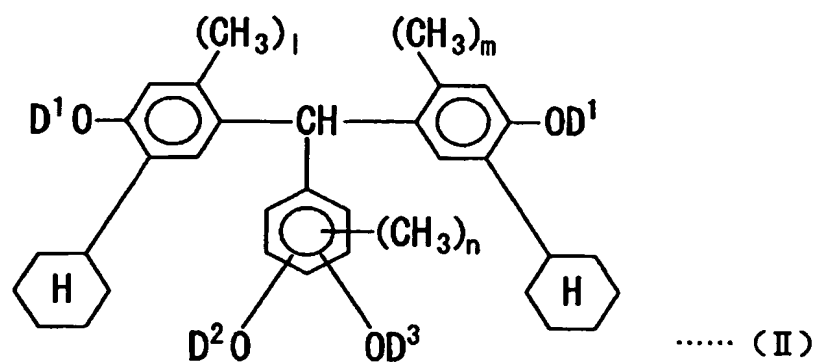
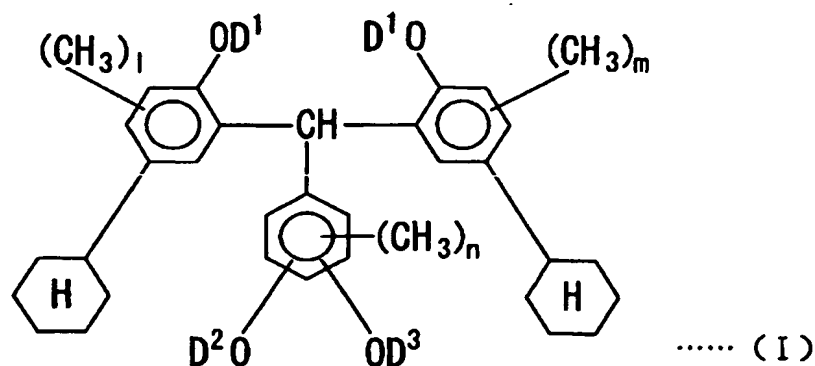
本発明の下地材は、上述のような(A)成分に加え、ナフトキノンジアジドスルホン酸によりエステル化された分子量200以上のフェノール誘導体(以下、(B)成分という)を含有することが好ましい。このような(B)成分を含有することにより、下層膜の成膜性が向上する。そのため、(A)成分の組成によっても異なるが、(B)成分を含有しない場合は、十分な成膜のためには例えば300℃程度の温度で加熱することが好ましいが、(B)成分を含有することにより、例えば200℃程度の温度でも、エッチング耐性や有機溶剤耐性が十分な下層膜が得られる。なお、上記フェノール誘導体を得るには、上記スルホン酸としては、反応性に優れることからスルホン酸クロライドのようなスルホン酸ハロゲン化物を用いて、エステル化するのが好ましい。従って、上記スルホン酸とは、このようなハロゲン化物のような反応性誘導体も含むものである。

(B)成分を用いることにより成膜性が向上する理由としては、200℃以上の温度での加熱により、(B)成分が(A)成分に対し、架橋剤として働くことが考えられる。

また、(B)成分を用いると、一般的に下地材に用いられている架橋剤を用いるよりも、昇華物の発生が少ない。これは、(B)成分が、(A)成分との間で架橋を形成しやすいために、(A)成分中の低核体や、未架橋の(B)成分に由来する昇華物の発生が少ないためと推測される。

(B)成分のより具体的な例としては、例えば特開2002-278062号公報においてポジ型感光性樹脂組成物の感光性成分として提案されている、下記一般式(I)及び(II)で表される化合物を挙げることができる。これらの化合物は、単独でも、2種以上を混合して用いても良い。

10



[式中、 D^1 、 D^2 、 D^3 は、その中の少なくとも1個がナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホニル基、残りは水素原子であり； l 、 m 、 n は0～3の整数である]

特に、ビス（5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル）-3, 4-ヒドロキシフェニルメタンと、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドとのエステル化反応生成物は、優れた成膜性改善効果を有している。

(B) 成分の配合量は、(A) 成分に対して、好ましくは0.5～20質量%、

より好ましくは5～15質量%である。

本発明の下地材は、さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、(A)成分等に対して混和性のある添加剤を含有していても良い。例えば、塗布性の向上やストリーション防止のための界面活性剤や、露光光に対して吸収を有し、基板からの反射によって生じる定在波や乱反射を防止しうる吸光性物質、下層膜の性能を改良するための付加的樹脂、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などが挙げられる。

界面活性剤としては、XR-104（大日本インキ社製）等のフッ素系界面活性剤が挙げられる。これらの界面活性剤は、単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせ用いてもよい。

吸光性物質としては、これまで、下地材や反射防止膜の成分として用いられているものの中から任意に選んで使用することができる。これらの吸光性物質は、単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせ用いてもよい。

本発明の下地材は、前述の(A)成分、及び(B)成分等の任意の成分を適当な溶剤に溶解して溶液の形で用いるのが好ましい。

このような溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、メチルイソアミルケトン、1,1,1-トリメチルアセトンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環状エーテル類や、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

本発明の下地材は、ネガ型、ポジ型を問わずどのようなレジスト組成物に対しても利用することができる。露光光源に応じ、市販のレジスト組成物を選択して

用いることができる。

例えば、本発明の下地材を下地として使用しうるものとしては、ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有する非化学増幅型のポジ型レジスト組成物や、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する樹脂成分及び露光により酸を発生する酸発生剤成分を含む化学増幅型レジスト組成物などが挙げられる。

特に、KrFやArFエキシマレーザーや、それよりも短波長の光源を用いる場合には、微細解像性に優れることから、化学増幅型レジスト組成物が好ましく用いられる。

化学増幅型レジスト組成物には、酸発生剤と、酸解離性溶解抑制基を有し、酸によりアルカリ溶解性が増大するアルカリ不溶性樹脂とを含有するポジ型のものと、酸発生剤、架橋剤、アルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型のものとがある。

ポジ型の場合、レジストパターン形成時に露光により酸発生剤から酸が発生すると、かかる酸が酸解離性溶解抑制基を解離させることによりアルカリ可溶性となる。一方、ネガ型の場合、露光により酸が発生すると、かかる酸が作用して、アルカリ可溶性樹脂と架橋剤との間で架橋が起こりアルカリ不溶性となる。

KrFエキシマレーザー用の化学増幅型レジスト組成物としては、 α -ブトキシカルボニル基等の溶解抑制基を有するポリヒドロキシスチレン等を含有するものが知られている。

ArFエキシマレーザー用の化学増幅型レジスト組成物としては、メタクリル樹脂の側鎖にアダマンチル基等の脂肪族多環式基を導入したり、主鎖にノルボルニル基などの脂肪族多環式基を含む樹脂等を含有するものが知られている。

また、2層レジスト法や3層レジスト法のような多層プロセスを行う場合は、シリコン含有ポリマーを含有する化学増幅型レジストを用いることが好ましい。

本発明の下地材を用いて得られる下層膜は、露光後にホトレジスト層を現像する際に用いられるアルカリ現像液に対して不溶性であり、且つ酸素プラズマによるエッチングが可能なものであると同時に、基板に対する埋め込み特性が高いものである。また、フッ化炭素系ガス等に対するエッチング耐性も高く、成膜時の昇華物の発生も低減されている。また、KrFやArF等のエキシマレーザーや、それよりも短波長の光源を用いる場合には、反射防止効果も発揮する。

したがって、本発明の下地材は、上述したような反射防止膜や平坦化膜、2層レジスト法や3層レジスト法のような多層プロセスにおける有機膜等の下層膜、を形成するための下地材として好適に用いられる。

なお、下層膜の厚さは、反射防止膜として用いる場合は、好ましくは30～500nm、より好ましくは50～250nmであり、平坦化膜として用いる場合は、好ましくは100～1000nm、より好ましくは200～600nmであり、多層プロセスにおける有機膜として用いる場合は、好ましくは200nm以上である。

《多層レジストパターン形成方法》

本発明の多層レジストパターン形成方法は、本発明の下地材を用いて、例えば以下の様にして行うことができる。

まず、シリコンウェーハ等の基板上に、本発明の下地材を上述したような溶剤に溶解して調製した下地材溶液をスピナーなどにより回転塗布する。こののち、200℃以上、好ましくは200～300℃の温度で加熱することによって成膜し、好ましくは200nm以上、より好ましくは250～500nmの膜厚の下層膜を形成する。

この下層膜は、加熱による成膜（焼成）により、アルカリに対して不溶となる。また、有機溶剤に対する耐性も高まり、下層膜上にレジスト組成物を塗布してホトレジスト層を形成する際にインターミキシングが生じにくくなる。

基板としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンや段差が形成されたものなどを例示することができる。

基板材料としては、例えばシリコンウェーハ、銅、クロム、鉄、アルミニウムなどの金属や、ガラスなどが挙げられる。

配線パターンの材料としては、例えば珪素、銅、ハンダ、クロム、アルミニウム、ニッケル、金、又はこれらの合金などが使用可能である。

次に、下層膜上に、レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、その後、80～150℃の温度条件下、プレバークを40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、ホトレジスト層を形成する。

ホトレジスト層の厚さは、好ましくは10～500nm、より好ましくは30～300nmである。特に、シリコン含有ポリマーを含有する化学増幅型レジストを用いる場合は、好ましくは100～200nm、好ましくは130～170nmである。

2層レジスト法の場合は、下層膜上に直接レジスト膜が設ければよい。3層レジスト法の場合は、下層膜上にシリコン系の被膜を介在させてその上にレジスト膜を設けて使用できる。

このホトレジスト層に対し、例えばKrF露光装置などにより、KrFエキシマレーザー光を、所望のマスクパターンを介して選択的に露光する。レジスト組成物として化学増幅型レジストを用いる場合は、露光後、PEB（露光後加熱）を、80～150℃の温度条件下、40～120秒間、好ましくは60～90秒間施すことが好ましい。

露光に使用する光源としては、特にKrF又はArFエキシマレーザーが有用である。前記レーザーより長波長のg線やi線、前記レーザーより短波長のF₂レーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線、X線、軟X線などの放射線も有効に使用できる。次いで、これをアルカリ現像液、例えば0.05～10質量%、好ましくは0.05～3質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、を用いて現像処理する。このとき、レジストがポジ型であれば露光部分が、ネガ型であれば未露光部分が選択的に溶解除去されて、マスクパターンに忠実なレジストパターンが形成される。このようにして、ホトレジスト層に、マスクパターンに忠実なレジストパターンを形成する。

次に、2層レジスト法の場合は、得られたレジストパターンをマスクパターンとして、前記下層膜を酸素プラズマによりエッチングし、前記下層膜に前記レジストパターンを転写する。3層レジスト法の場合は、シリコン系の被膜をエッチング可能なフッ化炭素系ガス等でエッチングした後、同様にして前記下層膜を酸素プラズマによりエッチングし、前記下層膜に前記レジストパターンを転写する。

なお上記酸素プラズマ及びフッ化炭素系ガス等によるエッチングの条件は必要に応じて任意に選択可能である。

この様な本発明の多層レジストパターンの形成方法によれば、基板に対する下

層膜の埋め込み特性が高いので、平坦化等の効果がある。また、下層膜のフッ化炭素系ガス等に対するエッチング耐性が高いので、この膜をマスクとして基板をエッチングすることができる。また、下層膜を成膜する際の高温での加熱時にも昇華物の発生がほとんどなく、半導体素子等の製造の歩留りが向上する。また、KrF、ArF等の短波長の光源に対する反射防止効果が優れているので、ホトレジスト層に、垂直性の高い、マスクパターンに忠実なレジストパターンを形成することができる。

実施例

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

合成例 1

m-クレゾール：p-クレゾール＝6：4（質量比）の混合物0.5モルにホルマリン15mLを加え、シュウ酸触媒を用いて、常法により縮合させて、Mw12000のノボラック樹脂を得た。得られた樹脂を、室温で、メタノールに溶解し、15質量％溶液とした。そこに、メタノールの2倍量の水を加え、生じた析出物を取り出すことにより、分子量500以下未満の低核体が除去されたノボラック樹脂（a1）を得た。

得られた析出物（ノボラック樹脂（a1））について、下記の装置と条件で、ポリスチレンを標準としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を行ったところ、ノボラック樹脂（a1）のMwは20000、ノボラック樹脂（a1）中の分子量500以下の低核体の含有量は0.9質量％であった。

装置名：SYSTEM 11（昭和電工社製）

プレカラム：KF-G

カラム：KF-802

検出器：UV41（280nmで測定）

溶媒等：流量1.0mL／分でテトラヒドロフランを流し、35℃にて測定

実施例 1

合成例1で得られたノボラック樹脂（a1）100質量部を、5倍量のプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA）に溶解した。これに1

0質量部のビス（5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル）-3, 4-ヒドロキシフェニルメタンと、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドとのエステル化反応生成物（フェノール誘導体）を加えて溶解させた。これに、界面活性剤XR-104（大日本インキ社製）6質量部を加えて、下地材溶液を調製した。

得られた下地材溶液を、シリコンウェーハ上にスピナーを用いて塗布し、250℃で90秒間ベーク処理して成膜し、膜厚500nmの下層膜を形成した。

次いで、下層膜上に、シリコン含有ポリマーを含有するポジ型レジスト組成物をスピナーを用いて塗布し、90℃で90秒間ベーク処理することにより、膜厚150nmのホトレジスト層を形成した。前記ホトレジスト層に対し、KrF露光装置NSR-S203（ニコン社製；NA=0.68）により、KrFエキシマレーザをマスクパターンを介して選択的に照射した。

そして、これを90℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像処理した。これらの処理により、ホトレジスト層に150nmのL&Sパターンが形成された。

このL&Sパターンに対し、高真空RIE装置（東京応化工業社製）を用いて、下層膜に対して、酸素と窒素の混合ガスから得られるプラズマによるドライエッチングを行ったところ、下層膜に、垂直性の高いL&Sパターンが形成された。

比較例1

実施例1の下地材溶液に代えて、Mw=9000、分子量500以下の低核体の含有量が5質量%のノボラック樹脂を含有するi線用ホトレジストTHMR-iP5700（東京応化工業社製）からなる従来の下地材溶液を用いた以外は実施例1と同様にして、レジストパターンを形成した。

比較例2

実施例1の下地材溶液に代えて、メタクリル酸ベンジルとメタクリル酸の共重合体に対し架橋材を添加した従来の下地材溶液を用いた以外は実施例1と同様にして、レジストパターンを形成した。

（評価）

実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 で用いた各下地材溶液について、以下の特性を評価した。

〔埋め込み特性〕

200 nm のホールパターンが形成された酸化膜付きウェーハを用意し、実施例 1 の下地材溶液を膜厚 500 nm に塗布し 250℃ 熱処理を行った。その後、ウェーハを切断し、ホールパターンの形状を観察したところ、気泡等が発生しない状態で十分な埋め込みができているのを確認した。比較例 1 及び 2 の下地材溶液においては、ホールの底部に空洞が生じており十分な埋め込みがなされなかった。

〔昇華物〕

また、実施例 1 のパターン形成において、下地材溶液を用いた成膜の際、基板から約 30 cm 上方にある天板における昇華物の付着量を、前記昇華物を PGMEA に溶解し、ガスクロマトグラフィーにより測定したところ、実施例 1 で用いた下地材溶液の昇華物の量は、比較例 1 及び 2 の下地材溶液に比べ、1/20 以下であった。

〔エッチング耐性〕

また、上記と同様にしてシリコンウェーハ上に膜厚 500 nm の下層膜のみを形成し、この下層膜に対して CF_4 と CHF_3 の混合ガスによるエッチングを行い、そのエッチレートを測定した。実施例 1 の下層膜のエッチレートは、比較例 1 の 0.9 倍であった。また、比較例 2 の下層膜のエッチレートは、比較例 1 の 1.4 倍であった。

これらの結果から、上述のような 2 層又は 3 層の多層レジスト法において、本発明の下地材用樹脂を含む下地材を用いることによって、埋め込み特性の良好な下層膜を形成できることは明らかである。また、成膜時の加熱による昇華物の発生も少なく、フッ化炭素系ガス等に対するエッチング耐性もエッチレートが小さく優れていた。また、実施例 1 の結果から、ホトレジスト層に、マスクパターンに忠実な垂直性の高いレジストパターンが形成できたことから、下層膜が反射防止効果を有していることは明らかである。

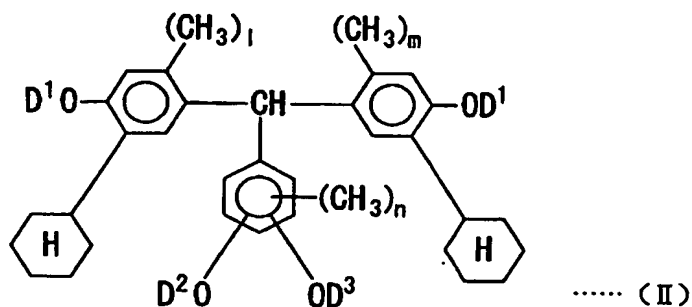
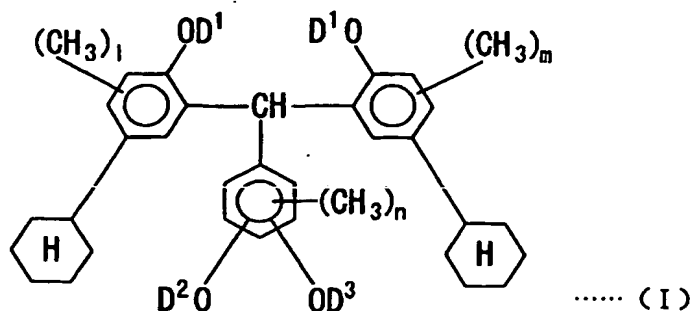
産業上の利用の可能性

本発明の下地材用樹脂、前記樹脂を含む下地材、前記下地材を用いるレジストパターン形成方法により、高い埋め込み特性を有する下層膜を形成することができる。

請求の範囲

1. 基板とホトレジスト層との間に下層膜を形成するための下地材用樹脂であって、下地材用樹脂が、分子量500以下の低核体の含有量がゲルパーミエーションクロマトグラフィー法による測定において1質量%以下である、ノボラック樹脂である。
2. 前記ノボラック樹脂が、少なくともm-クレゾールを含むフェノール類とアルデヒド類との縮合物である、請求項1記載の下地材用樹脂。
3. 前記フェノール類が、20～100モル%のm-クレゾールを含む、請求項2記載の下地材用樹脂。
4. 前記フェノール類が、さらにp-クレゾールを含む、請求項2記載の下地材用樹脂。
5. 前記フェノール類が、20～50モル%のp-クレゾールを含む、請求項4記載の下地材用樹脂。
6. 基板とホトレジスト層との間に下層膜を形成するための下地材であって、少なくとも、分子量500以下の低核体の含有量がゲルパーミエーションクロマトグラフィー法による測定において1質量%以下であるノボラック樹脂を含有する、下地材。
7. さらに、ナフトキノンジアジドスルホン酸によりエステル化された分子量200以上のフェノール誘導体を含有する、請求項6記載の下地材。
8. 前記フェノール誘導体が、下記一般式(I)及び(II):

20



〔式中、 D^1 、 D^2 、 D^3 は、その中の少なくとも1個がナフトキノーン-1，2-ジアジドスルホニル基、残りは水素原子であり； l 、 m 、 n は0～3の整数である〕で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含む請求項7記載の下地材。

9. 前記フェノール誘導体が、ビス（5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル）-3，4-ヒドロキシフェニルメタンと、ナフトキノーン-1，2-ジアジド-5-スルホニルクロリドとのエステル化反応生成物である、請求項8記載の下地材。

10. 基板上に、少なくとも、分子量500以下の低核体の含有量がゲルパーミエーションクロマトグラフィー法による測定において1質量%以下であるノボラック樹脂を含有する下地材を塗布して加熱することにより下層膜を形成する工程と、前記下層膜上に、少なくとも1層のホトレジスト層を形成する工程と、前記ホトレジスト層を選択的に露光する工程と、露光したものをアルカリ現像して前記ホトレジスト層にレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンをマスクとして前記下層膜を酸素プラズマによりエッチングし、前記下層膜にレジストパターンを転写する工程を含む、多層レジストパターン形成方法。

11. 基板と、ホトレジスト層、及びそれらの間に位置する下層膜を少なくとも含む積層体であって、下層膜が、分子量500以下の低核体の含有量がゲルパーミエーションクロマトグラフィー法による測定において1質量%以下であるノボラック樹脂である下地材用樹脂を含む積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G8/04, G03F7/11, 503

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08G8/00-8/36, G03F7/11

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 61-99351 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 May, 1986 (17.05.86), Claim 2; page 3, upper right column, lines 12 to 16; page 4, upper right column, lines 16 to 20 (Family: none)	1-11
Y	JP 62-174737 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 31 July, 1987 (31.07.87), Claims; page 2, upper left column, lines 11 to 15 (Family: none)	1-11
Y	JP 62-159143 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 July, 1987 (15.07.87), Claim 1 (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or prior date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 May, 2004 (19.05.04)

Date of mailing of the international search report
01 June, 2004 (01.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005330

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-177032 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 13 July, 1989 (13.07.89), Claim 1; page 3, upper right column, line 7 to lower right column, line 4 (Family: none)	1-11
Y	JP 2-60915 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 01 March, 1990 (01.03.90), Claim 1; page 1, lower right column, line 18 to page 2, upper left column, line 3 (Family: none)	1-11
Y	JP 3-125152 A (Mitsubishi Electric Corp., Mitsubishi Kasei Corp.), 28 May, 1991 (28.05.91), Claim 2; page 2, upper right column, line 12 to lower right column, line 1; page 3, lower right column, line 19 to page 4, upper right column, line 2 (Family: none)	1-11
Y	JP 11-236367 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 31 August, 1999 (31.08.99), Claims 1, 3; Par. Nos. [0025], [0044] to [0046] & US 6106994 A1	8,9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int Cl⁷
 C08G 8/04, G03F7/11, 503

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷
 C08G 8/00- 8/36
 G03F 7/11

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 61-99351 A (住友化学工業株式会社) 1986.05.17 特許請求の範囲 (2), 第3頁右上欄第12-16行, 第4頁右上欄第16-20行 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 62-174737 A (日本電信電話株式会社) 1987.07.31 特許請求の範囲、第2頁左上欄第11-15行 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 62-159143 A (日立化成工業株式会社) 1987.07.15 特許請求の範囲 (1) (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.05.2004

国際調査報告の発送日

01.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中川 淳子

4 J

3130

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 1-177032 A (日本合成ゴム株式会社) 1989. 07. 13 特許請求の範囲 (1), 第3頁右上欄第7行-右下欄第4行 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2-60915 A (日本合成ゴム株式会社) 1990. 03. 01 特許請求の範囲 (1), 第1頁右下欄第18行-第2頁左上欄第3行 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 3-125152 A (三菱電機株式会社, 三菱化成株式会社) 1991. 05. 28 特許請求の範囲 (2), 第2頁右上欄第12行-右下欄第1行, 第3頁右下 欄第19行-第4頁右上欄第2行 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 11-236367 A (東京応化工業株式会社) 1999. 08. 31 請求項1, 3, [0025], [0044]-[0046] & US 6106994 A1	8, 9